WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

C07C 303/16, 309/04

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/31027

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

2. Juni 2000 (02.06.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/08994

(22) Internationales Anmeldedatum:

22. November 1999

(22.11.99)

(30) Prioritätsdaten:

198 54 428.6

25. November 1998 (25.11.98) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder: und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EIERMANN, Matthias [DE/DE]; Feuerbachstrasse 8, D-67117 Limburgerhof (DE). TRAGUT, Christian [DE/DE]; Erlenweg 19, D-67157 Wachenheim (DE). EBEL, Klaus [DE/DE]; Kranichweg 23, D-68623 Lampertheim (DE).
- (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle Pagenberg Dost Altenburg Geissler Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

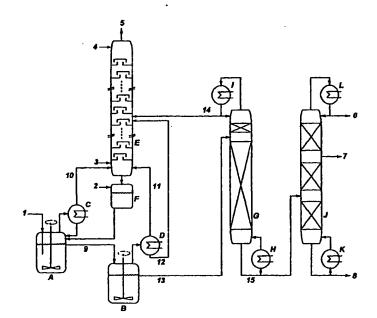
- (54) Title: METHOD OF PRODUCING ALKANE SULFONIC ACID
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALKANSULFONSÄUREN

(57) Abstract

The invention relates to a method of producing alkane sulfonic acid, comprising the following steps: (a) oxidizing alkyl mercaptans and/or dialkyldisulfides and/or dialkylpolysulfides having three to nine sulfur atoms with nitric acid to give alkane sulfonic acids, water, nitrogen oxides and further by-products, (b) regenerating the nitrogen oxides obtained in step (a) with oxygen to give nitric acid and feeding the nitric acid to step (a). Steps (a) and (b) are carried out in separate reaction spaces.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren Alkansulfonsäure, Herstellung von umfassend folgende Schritte: (a) Oxidation von Alkylmercaptanen und/oder Dialkyldisulfiden und/oder Dialkylpolysulfiden mit drei bis neun Schwefelatomen mit Salpetersäure unter Bildung von Alkansulfonsäuren, Wasser, Stickoxiden sowie weiteren Nebenprodukten, (b) Regenerierung der aus Schritt (a) erhaltenen Stickoxide mit Sauerstoff zu Salpetersäure und Rückführung der



Salpetersäure in Schritt (a), wobei die Schritte (a) und (b) in voneinander getrennten Reaktionsräumen durchgeführt werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakci
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moklau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	ŲA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Manretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
СМ	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	u	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
RE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		
1							

Verfahren zur Herstellung von Alkansulfonsäuren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkansulfonsäuren.

Alkansulfonsäuren werden in einer Reihe technischer Anwendungen eingesetzt. Langkettige Alkansulfonsäuren weisen z.B. Tensideigenschaften auf, während kurzkettige, wie Methansulfonsäure, z.B. als Hilfschemikalien zur galvanischen Abscheidung unedler Metalle wie Zinn oder Blei in der Verzinnung von Leiterplatten für die Elektronik oder in der Herstellung von Weißblech eingesetzt werden können.

15

20

10

5

In der Literatur sind eine Reihe von Verfahren zur Herstellung von Alkansulfonsäuren beschrieben. Dabei dienen insbesondere Alkylmercaptane oder Dialkyldisulfide als Ausgangsmaterialien, die üblicherweise durch die Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit Alkoholen hergestellt werden. Die Oxidationsreaktion der Alkylmercaptane oder der Dialkyldisulfide zur entsprechenden Alkansulfonsäure kann durch verschiedene Oxidationsmittel erreicht werden. So können als Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid, Chlor, Dimethylsulfoxid oder Gemische aus Dimethylsulfoxid und Iodwasserstoffsäure sowie die elektrochemische Oxidation eingesetzt werden.

25

In WO 98/34914 ist eine Oxidation von Mercaptanen und/oder Dialkyldisulfiden mit Br₂ zu Alkansulfonsäuren beschrieben. Das Br₂ wird zur einfacheren Handhabbarkeit vorzugsweise aus HBr gewonnen. Die Oxidation von HBr zu Br₂ kann mit Sauerstoff in Gegenwart katalytischer Mengen Salpetersäure oder mit

10

15

20

25

Salpetersäure selbst als Oxidationsmittel erfolgen. Die bei der Oxidation von HBr mit Salpetersäure entstehenden Stickoxide werden mit Sauerstoff zu Salpetersäure reoxidiert. Um eine Überoxidation der im Verfahren anwesenden Schwefelverbindungen zu Schwefelsäure zu vermeiden, können die Oxidation von HBr zu Br₂ und die Oxidation der Mercaptane und/oder Dialkyldisulfide mit Br₂ in getrennten Reaktoren durchgeführt werden.

Ein weiterer Weg zur Herstellung der Alkansulfonsäuren ist die Oxidation der Alkylmercaptane oder Dialkyldisulfide mit Sauerstoff in Gegenwart von Stickoxiden bzw. Salpetersäure. Die Oxidation mit Sauerstoff in Gegenwart von Salpetersäure wird z.B. in US 2,697,722 und US 2,727,920 beschrieben.

Diese Veröffentlichungen betreffen die Oxidation von Alkylmercaptanen oder Polysulfiden (wie Dialkyldisulfiden) mit in Salpetersäure absorbiertem Sauerstoff. Das Alkylmercaptan bzw. das Polysulfid wird schrittweise zu der gewünschten Alkansulfonsäure oxidiert. Während der Oxidation entstehen Gemische aus Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid und Lachgas. Das Stickstoffmonoxid und das Stickstoffdioxid werden durch den in der Salpetersäure absorbierten Sauerstoff zu reinem Stickstoffdioxid bzw. zu Salpetersäure umgesetzt, die wieder zur Bildung von Alkansulfonsäuren bereitstehen. Das Lachgas wird ausgeschleust. Ein Nachteil in diesem Verfahren ist der hohe Anteil an gebildetem Lachgas, das als sogenanntes "Treibhausgas" ähnlich wie halogenierte Methane und Ethane zu ökologischen Problemen führt und daher in einer technischen Anlage aufwendig aus dem Abgasstrom abgetrennt werden muß. Des weiteren enthalten die Abgase gleichzeitig größere Mengen an Stickstoff- und Schwefelverbindungen, die ebenfalls aufwendig entfernt werden müssen.

Die Reaktionstemperaturen liegen bei diesen Umsetzungen üblicherweise im Bereich zwischen 25 und 70 °C. Bei diesen Temperaturen wird jedoch kein

Vollumsatz zur Alkansulfonsäure erreicht. So bleibt beispielsweise bei der Umsetzung zur Methansulfonsäure die Reaktion bei diesen Reaktionsbedingungen zum Teil auf der Stufe des Zwischenprodukts Methanthiosulfonsäure-Smethylester stehen. Dieses Zwischenprodukt ist eine instabile Verbindung, die bereits ab 90 °C Schwefeldioxid abspaltet und sich bei 170 °C spontan und stark exotherm zersetzt.

Es besteht daher die Aufgabe, ein wirtschaftlich attraktives Verfahren bereitzustellen, das die Herstellung von Alkansulfonsäuren in hoher Reinheit und in guten Ausbeuten ermöglicht, und die Bildung von Lachgas nahezu vollständig unterdrückt.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung von Alkansulfonsäuren gelöst, umfassend die folgenden Schritte:

- (a) Oxidation von Alkylmercaptanen und/oder Dialkyldisulfiden und/oder Dialkylpolysulfiden mit drei bis neun Schwefelatomen mit Salpetersäure unter Bildung von Alkansulfonsäuren, Wasser, Stickoxiden sowie weiteren Nebenprodukten,
- (b) Regenerierung der aus Schritt (a) erhaltenen Stickoxide mit Sauerstoff zu
 Salpetersäure und Rückführung der Salpetersäure in Schritt (a).

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dann dadurch gekennzeichnet, daß die Schritte (a) und (b) in voneinander getrennten Reaktionsräumen durchgeführt werden.

25 Als Bruttoreaktion wird demnach eine Oxidation des Alkylmercaptans bzw. des Dialkyldisulfids mit (Luft-)Sauerstoff durchgeführt. Bei den in Schritt (a) entstehenden Stickoxiden handelt es sich um niedrig oxidierte Stickstoffverbindungen (NO/NO₂-Gemische), die in Schritt (b) zu reiner oder Stickstoffdioxid enthaltender Salpetersäure reoxidiert werden. Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Salpetersäure kann demgemäß reine oder Stickstoffdioxid enthaltende Salpetersäure sein.

Die räumliche Trennung der Oxidation von Mercaptanen und/oder Dialkyldisulfiden und/oder Dialkylpolysulfiden mit drei bis neun Schwefelatomen zu Alkansulfonsäure (Schritt (a)) und der Regenerierung der Stickoxide (Schritt (b)) ist deshalb vorteilhaft, weil beide Reaktionsschritte, Schritt (a) und Schritt (b), getrennt voneinander unter optimalen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden können. Dadurch kann die Bildung von Lachgas nahezu vollständig unterdrückt werden, und es können sehr gute Ausbeuten an Alkansulfonsäuren erzielt werden.

15

20

25

10

5

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich durchgeführt.

Schritt (a)

Die Oxidation wird üblicherweise bei erhöhter Temperatur gefahren, um einen hohen Umsatz zu erhalten und um eine Aufpegelung gefährlicher Spurenkomponenten wie Methylnitrat oder Methanthiosulfonsäure-S-methylester, wie sie bei der Herstellung von Methansulfonsäure entstehen können, zu vermeiden. Im allgemeinen wird Schritt (a) bei Reaktionstemperaturen von 50 °C bis 150 °C, bevorzugt von 100 °C bis 140 °C durchgeführt. Der Arbeitsdruck in Schritt (a) liegt im allgemeinen zwischen 100 mbar und 8 bar, bevorzugt bei Normaldruck.

WO 00/31027 PCT/EP99/08994

- 5 -

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Mercaptane und/oder Dialkyldisulfide und/oder Dialkylpolysulfide enthalten Kohlenstoffreste, die aliphatisch oder cycloaliphatisch sein können. Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Kohlenwasserstoffresten um lineare oder verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffreste. Diese enthalten vorzugsweise 1 bis 20, besonders bevorzugt 1 bis 14 Kohlenstoffatome. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei den Resten um Methylreste und somit bei den Alkylmercaptanen oder Dialkyldisulfiden um Methylmercaptan oder Dimethyldisulfid.

Vorzugsweise werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Dialkyldisulfide eingesetzt. Die Dialkyldisulfide werden in der Regel aus Schwefelwasserstoff und Methanol hergestellt, obwohl auch andere Zugangswege in der Literatur bekannt sind. Besonders bevorzugt werden die Dialkyldisulfide durch Oxidation von Alkylmercaptanen mit in einem organischen Dialkyldisulfid gelöstem Schwefel unter Verwendung eines Amins als Katalysator hergestellt. In diesem Verfahren können die Alkylmercaptane als "Roh-Mercaptan-Strom", also als nicht durch Extraktion oder Destillation gereinigter Mercaptan-Strom, aus der Umsetzung von Alkoholen mit Schwefelwasserstoff an einem geeigneten Katalysator eingesetzt werden.

20

25

5

Ein Vorteil dieses Herstellverfahrens für Dialkyldisulfide ist, daß das Verfahren drucklos durchgeführt wird. Das bedeutet, daß zwischengelagertes Dialkyldisulfid nicht in einem Druckbehälter aufbewahrt wird. Zudem stellt Dialkyldisulfid ein lagerstabiles Einsatzmaterial dar und ist somit sicher handhabbar. Dieses Verfahren ist in der gleichzeitig eingereichten Patentanmeldung Nr. 198 54 427.8 (amtliches Aktenzeichen) mit dem Titel "Verfahren zur Herstellung von Dialkyldisulfiden" beschrieben.

Das bevorzugt eingesetze Dialkyldisulfid wird zu Alkansulfonsäure umgesetzt und muß daher nachdosiert werden. Die Nachdosierung von Dialkyldisulfiden kann in die Dampfphase des Reaktionsgemisches in Schritt (a) oder unter die Flüssigkeitsoberfläche des Reaktionsgemisches getaucht erfolgen. Bei Zugabe in die Dampfphase des Reaktionsgemisches können innige Gemische von Dialkyldisulfiden und Stickoxiden entstehen, die explosiv sind. Daher werden die Dialkyldisulfide vorzugsweise unter die Flüssigkeitsoberfläche getaucht zum Reaktionsgemisch zudosiert. Die Tauchung kann beispielsweise im Reaktor über ein Tauchrohr erfolgen oder in einem Umwälzkreis über eine Mischdüse.

10

15

20

25

30

5

Das molare Verhältnis von Alkylmercaptanen und/oder Dialkyldisulfiden und/oder Dialkylpolysulfiden mit drei bis neun Schwefelatomen zu Salpetersäure beträgt bei Mercaptan im allgemeinen 1:1 bis 1:10, bevorzugt 1:2 bis 1:6, besonders bevorzugt 1:2 bis 1:4. Bei Dialkyldisulfiden beträgt das molare Verhältnis im allgemeinen 1:2 bis 1:20, bevorzugt 1:3 bis 1:10, besonders bevorzugt 1:3 bis 1:6.

Die Dialkylpolysulfide werden bevorzugt im Gemisch mit Mercaptanen oder Dialkyldisulfiden eingesetzt.

Die Oxidation kann in einem Reaktor oder in einer Reaktorkaskade mit hohem Rückvermischungsgrad, z.B. in einem Rührkessel oder Schlaufenreaktor, oder in einem Reaktor mit niedrigem Rückvermischungsgrad, z.B. in einem Strömungsrohr, durchgeführt werden. Vorzugsweise wird Schritt (a) in einem Reaktor oder in einer Reaktorkaskade mit hohem Rückvermischungsgrad durchgeführt. Werden Reaktoren oder Reaktorkaskaden mit hohem Rückvermischungsgrad eingesetzt, so können diese wahlweise unterhalb der Siedetemperatur des Reaktionsgemisches als reine Oxidationsreaktoren betrieben werden oder bei der Siedetemperatur des Reaktionsgemisches, wodurch während der Synthese bereits durch Abtrennen von im Überschuß vorhandener, verdünnter wässriger Salpetersäure eine Aufkonzentrierung der Reaktionsmischung erreicht werden kann.

10

15

20

25

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht der Oxidationsteil der Anlage aus einer Reaktorkaskade von zwei Reaktoren mit hohem Rückvermischungsgrad, z.B. zwei Rührkesseln. Die Temperatur im ersten Reaktor, in den Alkylmercaptan bzw. Dialkyldisulfid bzw. Dialkylpolysulfid sowie Salpetersäure dosiert werden, liegt vorzugsweise zwischen 50 und 140 °C, besonders bevorzugt zwischen 80 und 120 °C. Der zweite Reaktor, der mit dem Überlauf des ersten Reaktors beschickt wird, wird vorzugsweise zwischen 100 und 150 °C, besonders bevorzugt zwischen 130 und 150 °C unter Eindampfen des Kesselinhaltes betrieben. Die Verweilzeiten der Reaktionsmischung in beiden Reaktoren können zwischen 10 Minuten und 10 Stunden, bevorzugt zwischen 1 und 3 Stunden liegen.

Ein Teil der Reaktionswärme der Oxidation des Mercaptans bzw. Dialkylsulfids wird vorzugsweise durch einen im Abgasstrom plazierten Kondensator mit Kondensatrückführung zum Reaktionsgemisch abgeführt.

Wird Schritt (a) in einer Reaktorkaskade mit zwei Reaktoren mit hohem Rückvermischungsgrad durchgeführt, so wird im ersten Reaktor das eingesetzte Alkylmercaptan bzw. Dialkyldisulfid bzw. Dialkylpolysulfid weitgehend oxidiert, wobei im wesentlichen die entsprechende Alkansulfonsäure sowie in geringer Menge unvollständige Oxidationsprodukte neben überschüssiger Salpetersäure und geringen Mengen an Schwefelsäure entstehen. Die Ausbeute an Alkansulfonsäure im Gemisch beträgt auf dieser Stufe der Reaktion üblicherweise bereits über 80 %, bevorzugt über 90 %, bezogen auf die eingesetzte Menge Mercaptan und/oder Dialkyldisulfid und/oder Dialkylpolysulfid. In dem zweitem Reaktor erfolgt die Vervollständigung der Oxidationsreaktion, wodurch die Ausbeute an Alkansulfonsäure üblicherweise auf über 90 %, bevorzugt über 93 %, angehoben wird.

Die im Austrag von Reaktionsschritt (a) (mit)enthaltene überschüssige Salpetersäure kann durch einfache Destillation in an sich bekannter Art und Weise mit Wasser destillativ abgetrennt und in die Oxidation von Mercaptanen und/oder Dialkyldisulfiden und/oder Dialkylpolysulfiden (Schritt (a)) oder in die Regenerierung der Stickoxide mit Sauerstoff zu Salpetersäure (Schritt (b)) zurückgeführt werden. Auch die anderen, im Reaktionsaustrag von Schritt (a) entstehenden Nebenprodukte lassen sich destillativ voneinander trennen, wobei die Produkte einer nicht-vollständigen Oxidation vorzugsweise in die Oxidation (Schritt (a)) zurückgeführt werden.

10

5

Auf diese Weise wird die Salpetersäure nahezu vollständig im System gehalten, die einzigen Verluste treten über eine sehr geringe Lachgasbildung und eine nicht vollständige Absorption in Schritt (b) auf. Die Absorptionsverluste sind aber nach dem heutigen Stand moderner Salpetersäureanlagen nur gering.

15

20

25

In einer bevorzugten Ausführungsform schließt sich an den zweiten Reaktor eine als Abtriebskolonne betriebene Wasserabtrennkolonne an. Diese trennt als Kopfprodukt Wasser und Salpetersäure ab, als Sumpfprodukt wird typischerweise eine farblose 98 %ige Alkansulfonsäure mit etwa 1 Gew.-% Wasser und etwa 1 Gew.-% Schwefelsäure erhalten. Salpetersäure ist nur in Spuren von < 0,2 Gew.-% enthalten. Die Kolonne wird im allgemeinen bei 20 bis 1000 mbar, bevorzugt bei 50 bis 300 mbar und bei Sumpftemperaturen von im allgemeinen 130 bis 240°C, bevorzugt von 150 bis 200°C betrieben.

Schritt (b)

Die Regenerierung der Stickoxide (NO/NO₂-Gemische) wird im allgemeinen bei niedrigen Temperaturen und erhöhten Drucken betrieben, um eine möglichst vollständige Absorption der regenerierten Stickoxide NO_x zu erreichen und so möglichst hoch-konzentrierte Salpetersäure zu erhalten.

25

Unter NO_x sind im Sinne der vorliegenden Erfindung im wesentlichen NO_1 , N_2O_3 , N_2O_4 und N_2O_5 zu verstehen.

Die Konzentration der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Salpetersäure liegt im allgemeinen bei 20 bis 100 Gew.-%, bevorzugt bei 40 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 50 bis 70 Gew.-%. Vorzugsweise wird Schritt (b) bei Temperaturen von 0 °C bis 60 °C, besonders bevorzugt von 0 °C bis 30 °C isotherm durchgeführt. Die Absolutdrücke betragen vorzugsweise zwischen 0,5 und 20 bar, besonders bevorzugt zwischen 3 und 12 bar.

Die Regenerierung der Stickoxide in Schritt (b) wirkt gleichzeitig als Abgaswäsche für die in Schritt (a) als Nebenprodukte entstehenden Schwefelverbindungen, so daß das Prozeßabgas frei von übelriechenden Mercaptanen oder Dialkyldisulfiden oder Dialkylpolysulfiden ist und in seiner Zusammensetzung in etwa dem gängiger Salpetersäureanlagen entspricht. Somit kann das Abgas ohne zusätzliche Nachbehandlung in die Umgebung abgegeben werden.

20 Bei dem zur Regenerierung eingesetzten Sauerstoff handelt es sich im allgemeinen um Luftsauerstoff.

Als Reaktionsapparatur wird im allgemeinen eine Absorptionskolonne eingesetzt. Bevorzugt handelt es sich um eine gekühlte Absorptionskolonne, die den bekannten Kolonnen zur Herstellung von Salpetersäure aus Stickoxiden entspricht. Dabei kann es sich zum Beispiel um Siede-, Ventil-, Glocken-, Tunnelbodenkolonnen oder um Kolonnen mit Füllkörpern oder geordneten

10

Packungen handeln. Die Kühlung kann sowohl in der Kolonne als auch in externen Wärmetauschern erfolgen.

Die Absorptionskolonne wird im allgemeinen bei 0 bis 60 °C, bevorzugt bei 0 bis 30 °C betrieben, vorzugsweise isotherm. Am Kopf der Kolonne wird Frischwasser aufgegeben, bevorzugt entsalztes Wasser, dort entweicht eine weitgehend von Stickoxiden befreite Magerluft, d.h. eine an Sauerstoff verarmte Luft.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Alkansulfonsäuren wird demgemäß vorzugsweise die in Schritt (a) im Reaktionsaustrag enthaltene Salpetersäure nach Abtrennung aus dem Reaktionsaustrag in Schritt (a) oder Schritt (b) zurückgeführt, und die ebenfalls enthaltenen Produkte einer unvollständigen Oxidation nach Abtrennung in Schritt (a) zurückgeführt.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene, bereits sehr reine Alkansulfonsäure kann in einer nachgeschalteten Vakuumdestillationskolonne, die im allgemeinen bei Kopfdrücken von 0,1 bis 20 mbar, bevorzugt von 2 bis 10 mbar arbeitet, aufgereinigt werden. Hierbei werden in Spuren auftretende Verunreinigungen im Kopf bzw. im Sumpf der Kolonne abgetrennt. Die eigentliche Alkansulfonsäure wird üblicherweise in einem Seitenabzug gewonnen. Die erhaltene Alkansulfonsäure ist farblos und weist im allgemeinen eine Reinheit von > 99 %, bevorzugt von > 99,5 % mit Schwefelsäuregehalt von < 50 ppm auf. Auf diese Weise erhaltene Methansulfonsäure ist z.B. für den Einsatz in galvanischen Bädern geeignet.

25

Ganz besonders bevorzugt wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren Methansulfonsäure durch Oxidation von Dimethyldisulfid hergestellt. Die nach einer Aufreinigung (Vakuumdestillation) erhaltene Methansulfonsäure besitzt im

allgemeinen eine Reinheit von > 99 % und ist farblos. Die Schwefelsäuregehalte betragen im allgemeinen weniger als 50 ppm. Eine solche Methansulfonsäure ist besonders für den Einsatz in galvanischen Bädern geeignet.

In der anliegenden Zeichnung ist in Fig. 1 das erfindungsgemäße Verfahren schematisch dargestellt.

Darin bedeuten:

^
11

10		
	R1	Reaktor 1, in dem Schritt (a) durchgeführt wird
	R2	Reaktor 2, in dem Schritt (b) durchgeführt wird
	RSH/R-S-S-R	eingesetztes Mercaptan und/oder eingesetztes Dialkyldisulfid
	HNO ₃	eingesetzte Salpetersäure
15 .	r-HNO ₃	aus Schritt (b) in Schritt (a) rückgeführte Salpetersäure
	NO/NO ₂	niedrig oxidierte Stickstoffverbindungen
		(NO/NO ₂ -Gemische)
	H ₂ O	Wasser
	"O ₂ "	Luftsauerstoff
20	Χ. ΄	Abgas
	P	Reaktionsaustrag, enthaltend das Reaktionsprodukt

Das nachfolgende Beispiel erläutert die Erfindung zusätzlich.

Beispiel

Versuchsaufbau:

5 Das beiliegende Anlagenschema (Figur 2) gibt den Versuchsaufbau wieder.

Apparate:

- A 1. Oxidationsreaktor (Rührkessel)
- B 2. Oxidationsreaktor (Rührkessel)
- 10 C Kondensator
 - D Kondensator
 - E Bodenkolonne mit 44 Glockenböden zur Salpetersäureregeneration
 - F Pufferbehälter für Salpetersäure
 - G 1. Vakuumrektifikationskolonne mit Glasringschüttung
- 15 H Sumpfwärmetauscher
 - I Kondensator mit Rücklaufteiler
 - J 2. Vakuumrektifikationskolonne mit geordneten Packungen
 - K Sumpfwärmetauscher
 - L Kondensator mit Rücklaufteiler

Ströme:

- 1 Zulauf an reinem Dimethyldisulfid
- 2 Salpetersäurezulauf
- 5 3 Luftzufuhr
 - 4 Zulauf von entionisiertem Wasser
 - 5 Abluft
 - 6 Leichtsiederablauf
 - 7 Methansulfonsäureablauf
- 10 8 Hochsiederablauf
 - 9 Ablauf vom 1. zum 2. Oxidationsreaktor
 - 10 Abgas vom 1. Oxidationsreaktor
 - 11 Abgas vom 2. Oxidationsreaktor
 - 12 Kondensatstrom vom 2. Oxidationsreaktor zur Salpetersäureregeneration
- 15 13 Ablauf vom 2. Oxidationsreaktor zur 1. Vakuumrektifikationskolonne
 - 14 Kondensatstrom von der 1. Vakuumrektifikationskolonne zur Salpetersäureregeneration
 - 15 Sumpfaustrag von der 1. zur 2. Vakuumrektifikationskolonne

20 Versuchsdurchführung:

25

Der Reaktor A wird unter Rühren kontinuierlich über 1 mit reinem Dimethyldisulfid (> 98 %) und aus F mit 45 bis 50 %iger Salpetersäure im Molverhältnis DMDS (Dimethyldisulfid): HNO₃ 1:5 beschickt. Die Zuführung des Dimethyldisulfids erfolgt getaucht. Die Temperatur im Reaktor A liegt bei

15

100°C. Die Verweilzeit im Reaktor A, berechnet als Quotient des Flüssigkeitsvolumens im Reaktor A, geteilt durch den den Reaktor A kontinuierlich verlassenden Flüssigstrom 9, liegt bei ca. 2,2 h.

Der den Reaktor A kontinuierlich verlassende Flüssigkeitsstrom 9 besteht aus ca.

32 % Methansulfonsäure, 11 % Salpetersäure, 0,6 % Methanthiosulfonsäure-Smethylester und 56 % Wasser und wird dem Reaktor B zugeführt.

Die Temperatur im Reaktor B liegt bei 130°C. Die Verweilzeit im Reaktor B, berechnet als Quotient des Flüssigkeitsvolumens im Reaktor B, geteilt durch den den Reaktor B kontinuierlich verlassenden Flüssigstrom 13, liegt bei ca. 2,2 h.

Der den Reaktor B kontinuierlich verlassende Flüssigkeitsstrom 13 besteht aus ca. 55 % Methansulfonsäure, 10 % Salpetersäure, < 0,2 % Methanthiosulfonsäue-Smethylester und 35 % Wasser und wird der Vakuumrektifikationskolonne G knapp unterhalb des Kolonnenkopfes zugeführt. Die Rohausbeute an Methansulfonsäure im Strom 9 liegt bei > 95 %.

Die Vakuumrektifikationskolonne G arbeitet bei 95 bis 100 mbar Kopfdruck (absolut) und 180 bis 190°C Sumpftemperatur.

Der die Vakuumrektifikationskolonne G verlassende Sumpfaustrag 15 besteht aus ca. 98 % Methansulfonsäure, ca. 1 % Wasser und ca. 1 % Schwefelsäure und wird der Vakuumrektifikationskolonne J zugeführt.

Die Vakuumrektifikationskolonne J arbeitet bei ca. 5 bis 10 mbar Kopfdruck

(absolut) und ca. 180 bis 190°C Sumpstemperatur.

Der die Vakuumrektifikationskolonne J verlassende Seitenbabzugsstrom 7 besteht aus > 99 %iger Methansulfonsäure mit einem Schwefelsäuregehalt von < 50 ppm. Die Gesamtausbeute an Methansulfonsäure nach Destillation liegt bei > 90 %.

Der die Vakuumrektifikationskolonne J verlassende Kopfaustragsstrom 6 besteht aus Wasser, Methansulfonsäure, Methansulfonsäuremethylester und anderen Leichtsiedern. Der die Vakuumrektifikationskolonne J verlassende Sumpfaustragsstrom 8 besteht aus Schwefelsäure, Methansulfonsäure und anderen Hochsiedern.

10

20

25

Die Bodenkolonne zur Salpetersäureregeneration E arbeitet bei Normaldruck und bei Temperaturen von 20 bis 45°C.

Der Bodenkolonne zur Salpetersäureregeneration E wird über den Zulauf 4 entionisiertes Wasser zugeführt.

Die der Bodenkolonne zur Salptetersäureregeneration E über den Strom 3 zugeführte Luft zur Reoxidation der Stickoxide verläßt die Kolonne am Kopfausgang 5 mit vermindertem Sauerstoffgehalt (7 bis 13 Vol%).

Der im Reaktor A gebildete und im Kondensator C von kondensierbaren Komponenten befreite NO_x-haltige Abgasstrom 10 enthält NO und NO₂ und wird der Bodenkolonne zur Salpetersäureregeneration E zugeführt.

Der im Reaktor B gebildete und im Kondensator D von kondensierbaren Komponenten befreite NO_x-haltige Abgasstrom 11 enthält NO und NO₂ und wird der Bodenkolonne zur Salpetersäureregeneration E zugeführt.

Das Kondensat 12 besteht aus ca. 7 %iger Salpetersäure und wird der Bodenkolonne zur Salpetersäureregeneration E an einem Boden mit ähnlicher Bodenkonzentration an Salpetersäure zugeführt.

Das Kondensat 14 besteht aus ca. 23 %iger Salpetersäure und wird der Bodenkolonne zur Salpetersäureregeneration E an einem Boden mit ähnlicher Bodenkonzentration an Salpetersäure zugeführt.

Der Sumpfablauf der Bodenkolonne zur Salpetersäureregeneration E zum Salpetersäurepufferbehälter F besteht aus ca. 45 bis 50%iger Salpetersäure und wird dem Reaktor A zugeführt.

Salpetersäureverluste werden durch Nachfüllen der erforderlichen Mengen an 50 bis 65 %iger Salpetersäure über den Strom 2 in den Salpetersäurepufferbehälter F ersetzt.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Alkansulfonsäure, umfassend folgende
 Schritte:
 - (a) Oxidation von Alkylmercaptanen und/oder Dialkyldisulfiden und/oder Dialkylpolysulfiden mit drei bis neun Schwefelatomen mit Salpetersäure unter Bildung von Alkansulfonsäuren, Wasser, Stickoxiden sowie weiteren Nebenprodukten,
- 10 (b) Regenerierung der aus Schritt (a) erhaltenen Stickoxide mit Sauerstoff zu Salpetersäure und Rückführung der Salpetersäure in Schritt (a),

dadurch gekennzeichnet, daß die Schritte (a) und (b) in voneinander getrennten Reaktionsräumen durchgeführt werden.

15

25

- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren kontinuierlich durchgeführt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Schritt
 (a) bei Reaktionstemperaturen von 50 bis 150 °C und bei einem Arbeitsdruck von 100 mbar bis 8 bar durchgeführt wird.
 - 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylmercaptane oder die Dialkyldisulfide oder die Dialkylpolysulfide Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen enthalten.

15

- 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt (a) Dialkyldisulfide oxidiert werden.
- 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß Dimethyldisulfid oxidiert wird.
 - 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der Reaktionswärme der Oxidation des Mercaptans bzw. des Dialkyldisulfids bzw. des Dialkylpolysulfids durch einen im Abgasstrom plazierten Kondensator mit Kondensatrückführung abgeführt wird.
 - 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Schritt (b) bei Temperaturen von 0 bis 60 °C und bei einem Arbeitsdruck von 0,5 bis 20 bar durchgeführt wird.
 - Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß
 Schritt (b) in einer gekühlten Absorptionskolonne durchgeführt wird.
- 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß
 20 die in Schritt (a) im Reaktionsaustrag enthaltene Salpetersäure nach
 Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch in Schritt (a) oder Schritt (b)
 zurückgeführt wird, und die ebenfalls enthaltenen Produkte einer
 unvollständigen Oxidation nach Abtrennung in Schritt (a) zurückgeführt
 werden und die Alkansulfonsäure abgetrennt wird.

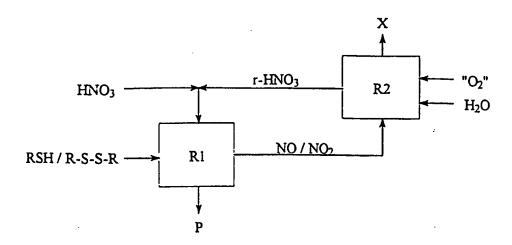
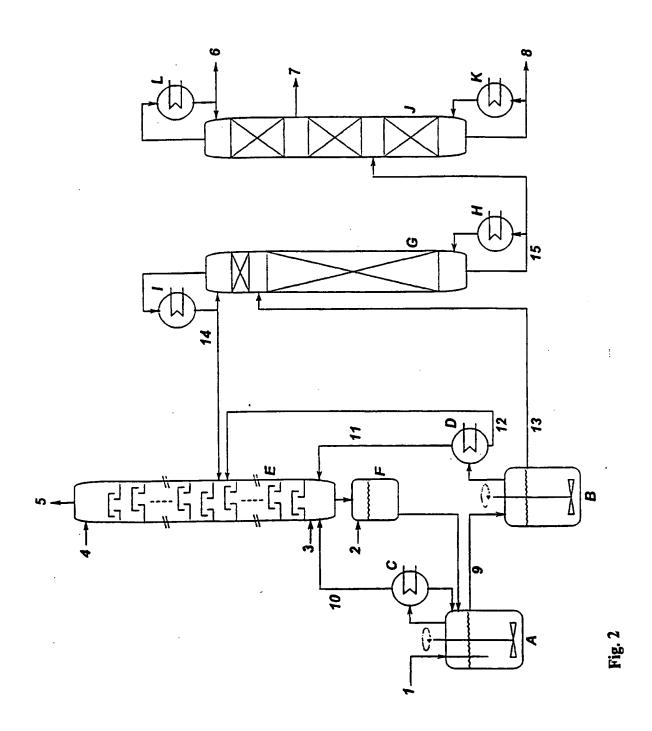


Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int Sonal Application No PCT/EP 99/08994

A CLASSII IPC 7	CO7C303/16 CO7C309/04		
According to	b international Patent Classification (IPC) or to both national classific	ation and IPC	
	SEARCHED		
IPC 7	cumentation searched (classification system followed by classification CO7C		
	ion searched other than minimum documentation to the extent that		
Electronic o	ata base consulted during the international search (name of data be	390 and, много рассых, восями маке чест	
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the re	levant passages	Fielevent to claim No.
A	WO 98 34914 A (INNOCHEM) 13 August 1998 (1998-08-13) cited in the application the whole document		1
A	US 2 697 722 A (C.E. JOHNSON, ET 21 December 1954 (1954-12-21) cited in the application the whole document	AL.)	1
A	US 2 727 920 A (C.E. JOHNSON, ET 20 December 1955 (1955-12-20) cited in the application the whole document	AL.)	1
Punt	her documents are listed in the continuation of box C.	Petent family members are listed	in annex
• Special ca	stegories of cited documents :	"T" later document published after the Inte	mational filing date
	ent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance	or priority date and not in conflict with olted to understand the principle or th invention	the application but
filing o	document but published on or after the international tate ent which may throw doubts on priority claim(s) or	"X" document of particular relevance; the or carnot be considered novel or carnot involve an inventive step when the do	be considered to
which citation	le cited to establish the publication date of another n or other special reason (as specified) ent referring to an oral disolosure, use, exhibition or	"Y" document of particular relevance; the cannot be considered to involve an indecument is combined with one or many	ventive step when the
others	means ent published prior to the international filing date but han the priority date claimed	ments, such combination being abvio in the art. "8," document member of the same patent	us to a person skilled
	actual completion of the international search	Date of mailing of the international se	
3	April 2000	12/04/2000	
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2	Authorized officer	
	NL - 2280 HV Rijawijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	English, R	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int Sonal Application No PCT/EP 99/08994

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
WO	9834914	A	13-08-1998	AU	5714698 A	26-08-1998
US	2697722	A	21-12-1954	NONE		
US	2727920	A	20-12-1955	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

A KLASSII IPK 7	FIZIERUNG DES ANNIELDUNGSGEGENSTANDES C07C303/16 C07C309/04		
Nach der Int	ternationalen Patentidaastiliosien (IPK) eder nach der nationalen Klass	atilization und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchier IPK 7	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol C07C	•)	
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	welt diese unter die recherchierten Gebiete	fallen
Während de	r Internationalen Recherche konsuttierte elektronische Datenbank (Na	ame der Datenbank und evil. verwendete S	Buchbegdfle)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit enforderlich unter Angebe	der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 98 34914 A (INNOCHEM) 13. August 1998 (1998–08–13) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument		1
A	US 2 697 722 A (C.E. JOHNSON, ET 21. Dezember 1954 (1954–12–21) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	AL.)	1
A	US 2 727 920 A (C.E. JOHNSON, ET 20. Dezember 1955 (1955-12-20) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	AL.)	1
	tere Veröffentlichungen eind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siche Anhang Patentfamille	
* Beeonden "A" Veröffe scher "L" Veröffe schelt s	Internationalen Anmeldedatum tworden ist und mit der r zum Verständnis des der oder der ihr zugrundellegenden atung; die beenspruchte Erfindung chung nicht als neu oder auf chinet werden atung; die beanspruchte Erfindung reit beruhend betrachtet einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und nahellegend ist n Patentfamilie ist scherchenberichts		
	Abechiuses der Internationalen Recherche April 2000	12/04/2000	
Name und	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäiaches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2290 HV Rijendik Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Europäiaches Adultus 18	Bevolmächtigter Bediensteter English, R	

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffertflichtz gen, die zur seiben Patentfamilie gehören

Inte males Aktenzeichen
PCT/EP 99/08994

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9834914	A	13-08-1998	AU 5714698 A	26-08-1998
US 2697722	A	21-12-1954	KEINE	
US 2727920	A	20-12-1955	KÉINE	